

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-164872

(43)Date of publication of application : 25.06.1990

(51)Int.Cl. C07D251/18  
 // C08F 8/30  
 C08F 14/18  
 C08G 73/10

(21)Application number : 63-319384

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1988

(72)Inventor : OISHI TETSUYA

(54) FLUORINE-CONTAINING GUANAMINE COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

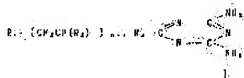
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A fluorine-containing guanamine compound shown by formula I [R1 is CF3, C2F5, C3F7, (CF3)2CF, C4F9 or (CF3)2CFO; R2 is methylene, ethylene, trimethylene or propylene; n is 1-7].

EXAMPLE: 2,4-Diamino-6-(2,2,2-trifluoroethyl)-s-triazine.

USE: A polymerizable monomer, a raw material for various fluorine-containing compound derivative, etc.

PREPARATION: A fluorine-containing nitrile shown by formula II is reacted with dicyandiamide to give a fluorine-containing guanamine compound shown by formula I.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-164872

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月25日

C 07 D 251/18  
C 08 F 8/30  
C 08 G 73/10

MHF  
NTF

7822-4C  
7921-4J  
8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全20頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素グアナミン化合物及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-319384

⑰ 出 願 昭63(1988)12月20日

⑱ 発 明 者 大 石 哲 也 神奈川県鎌倉市長谷4丁目1番28号

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

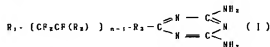
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素グアナミン化合物及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1)一般式



(式中、 $R_1$ は $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 $R_2$ はF原子および/又は $CF_3$ 基、 $R_3$ はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1種、 $n$ は1～7の中から選ばれる整数を示す)で表わされる含フッ素グアナミン化合物。

(2)一般式



(式中、 $R_1$ は $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $(CF_3)_2CF$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 $R_2$ はF原子および/又は $CF_3$ 基、 $R_3$ はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1

種、 $n$ は1～7の中から選ばれる整数を示す)

で表わされる含フッ素ニトリルとジシアングアミドとを反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

(3)請求項2記載の含フッ素グアナミン化合物の製造法において、塩基性化合物の存在下にて反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

(4)請求項2および3記載の含フッ素グアナミン化合物の製造法において、非水プロトン溶媒および非プロトン極性溶媒の中から選ばれる少なくとも1種を含有する溶媒中にて反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

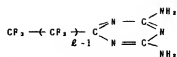
(産業上の利用分野)

本発明は、重合性モノマー、各種含フッ素化合物誘導体の原料等として有用である新規な含フッ素グアナミン化合物及びその製造法に関する。

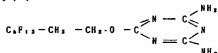
(従来の技術とその問題点)

従来、含フッ素置換基を有するグアナミン化合

物としては、



(式中、 $n$  は 1 ~ 15 の中から選ばれる整数を示す)



等が知られている。

しかしながら、前者公知の化合物は、含フッ素脂肪族エステルとビグアニドを原料としてのみ製造されるが、該原料の製造に際し複雑な工程を要すること、該原料の安定性が良くないため取扱いが難しいこと、前者公知化合物の製造における収率が好ましくなく、精製分離等の工程が煩雑であること、更には該化合物におけるアミノ基の反応性が著しく乏しく、アミノ基を反応させることによって提供される有用な各種含フッ素化合物誘導体、含フッ素樹脂の製造が著しく制限されること等の欠陥を有し、また後者公知の化合物は、製造

に際し副生物の生成が多く、更にその精製分離が難しいこと、該公知化合物中の含フッ素置換基が加水分解、熱、光等により容易に離脱し、所期の機能を長期にわたり維持することが困難であること等の欠陥を有し、これらの公知化合物は、製造及び使用にあたり技術的、経済的に著しく制限を受けていた。

(問題点を解決するための手段)

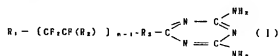
本発明者は、含フッ素置換基を有するグアナミン化合物における上記欠陥を克服するため鋭意検討した結果、製造が簡易であり、各種の官能基を有する化合物と著しく優れた反応性を示す活性アミノ基を有し、且つ加水分解、熱、光等による含フッ素置換基の離脱が殆んどなく、機能を長期にわたり維持することができ、ゴム材料、離型剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、防汚塗料、耐熱性塗料、紙加工剤、繊維処理剤、耐熱性樹脂、界面活性剤、除虫剤、防敵剤、医薬等として有用な含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる新規な含フッ素

3

グアナミン化合物を見出し、更に副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、且つ所期目的化合物が高収率で得られる優れた製造法を見出して本発明に到達した。

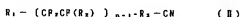
すなわち、本発明は、

一般式



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $(\text{CF}_2)_3\text{CF}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$  の中から選ばれる 1 種、 $\text{R}_2$  は F 原子および/又は  $\text{CF}_3$  基、 $\text{R}_3$  はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種、 $n$  は 1 ~ 7 の中から選ばれる整数を示す)

で表わされる含フッ素グアナミン化合物、及び一般式



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $(\text{CF}_2)_3\text{CF}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$  の中から選ばれる 1 種、 $\text{R}_2$  は F 原子

および/又は  $\text{CF}_3$  基、 $\text{R}_3$  はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種、 $n$  は 1 ~ 7 の中から選ばれる整数を示す) で表わされる含フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法である。

本発明に係わる含フッ素グアナミン化合物 (I) において、 $\text{R}_1$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $(\text{CF}_2)_3\text{CF}$  の中から選ばれる 1 種であり、 $\text{R}_2$  は F 原子および/又は  $\text{CF}_3$  基であるが、原料製造時の反応性等から  $\text{R}_2$  は F 原子が特に好ましく、更に、 $\text{R}_3$  はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種であるが、原料である含フッ素ニトリルの製造の簡便性等からメチレン、エチレン基が特に好ましい。

かかる含フッ素グアナミン化合物 (I) の具体例としては、2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオロエチル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-

5

-582-

6

(1H,1H -ヘプタフルオルブチル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ノナフルオルベンチル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ウンデカフルオルヘキサミル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -トリデカフルオルヘプチル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ペンタフルオルオクチル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ヘプタデカフルオルニル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ノナデカフルオルデルシル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ヘンエイコサフルオルウンデルシル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ペンタコサフルオルトリデルシル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -ノナコサフルオルペンタデルシル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (1H,1H -トリリリアンコサフルオルヘプタデルシル) -s-トリアジン、2,4 -ジアミノ-6 - (3,3 -トリフルオロプロピル) -s-トリアジン、

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフル  
オチル) - s-トリアジン, 2,4-ジアミノ  
-6-(3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオチル  
)- s-トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(  
3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオールヘキシル) -  
s-トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,  
2H,2H-ウンデカフルオールヘプタチル) - s-  
トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
-トリデカフルオールオクタチル) - s-トリアジン,  
2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデ  
カフルオールノニル) - s-トリアジン, 2,4-ジ  
アミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフル  
オールデシル) - s-トリアジン, 2,4-ジアミノ  
-6-(1H,1H,2H,2H-ノナデカフルオールウン  
デシル) - s-トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(  
1H,1H,2H,2H-ヘンエイコサフルオールド  
デシル) - s-トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(1H,  
1H,2H,2H-トリコサフルオールトリデシル) - s-  
トリアジン, 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
-ペンタコサフルオールテトラデシル) - s-

アジン、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
ヘプタコナフルオールペンタデル) - s-トリ  
アジン、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
ノナコナフルオールヘキサデル) - s-トリ  
アジン、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
ヘントリコナフルオールヘプタデル) - s-トリ  
アジン、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H  
トリトリコナフルオールオクタデル) - s-  
トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,5  
ペンタフルオールベンチル) - s-トリアジン、  
2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-  
ノナフルオールヘプチル) - s-トリアジン、2,4-  
ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-トリデカ  
フルオールニル) - s-トリアジン、2,4-ジ  
アミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ペンタデカ  
フルオールデル) - s-トリアジン、2,4-ジ  
アミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ヘプタデカ  
フルオールデル) - s-トリアジン、2,4-ジ  
アミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ノナデカ  
フルオールデル) - s-トリアジン、2,4-ジ

7-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H)-ノナコサフルオルヘプタデシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(1-メチル-1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(3-(トリフルオルメチル)-3,4,4,4-テトラフルオルブチル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(5-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(7-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-ドデカフルオルオクテシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(9-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルデシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(11-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-エイコサフルオルドデシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(15-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-オクタコサフルオルヘキサデシル)-s-トリアジン、2,4-ジエミノ-6-(4-(トリフルオルメチル)-1H,1H-オクタフルオル

ンチル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 -  
 - { 6 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H - ドデ  
 カフルオルヘプチル) - s-トリアジン、2,4 -  
 ジアミノ - 6 - { 8 - (トリフルオルメチル) -  
 1H, 1H - ヘキサデカフルオルノニル) - s-トリ  
 アジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 12 - (トリフル  
 オルメチル) - 1H, 1H - テトラコサフルオルトリ  
 デシル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 -  
 - { 4 - (トリフルオルメチル) - 4,5,5,5 - テ  
 トラフルオルベンチル) - s-トリアジン、2,4 -  
 - ジアミノ - 6 - { 8 - (トリフルオルメチル)  
 - 1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - ドデカフルオルノ  
 ニル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (2 -  
 (ペルフルオルイソプロボキシ) - エチル) - s-  
 トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3,3,4,4 -  
 - テトラフルオル - 4 - (ペルフルオルイソプロ  
 ボキシ) - プチル) - s-トリアジン、2,4 - ジ  
 アミノ - 6 - { 6 - (ペルフルオルイソプロボキ  
 シ) - 1H, 1H, 2H, 2H - オクタフルオルヘキシ  
 ル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 8 -

1 1

- ジアミノ - 6 - { 3 - (トリフルオルメチル)  
 - 1H, 1H, 2H, 2H - デカフルオルヘプチル) - s-  
 トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 3,5 - ビス  
 (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ヘプタ  
 フルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4 - ジ  
 アミノ - 6 - { 3 - (トリフルオルメチル) - 1H  
 , 1H, 2H, 2H - ドデカフルオルオクタチル) - s-ト  
 リアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 3 - (トリフ  
 ルオルメチル) - 4 - (ペルフルオルイソプロボ  
 キシ) - トリフルオルプチル) - s-トリアジン、  
 2,4 - ジアミノ - 6 - { 3,5 - ビス (トリフル  
 オルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ウンデカフル  
 オルオクタチル) - s-トリアジン、2,4 - ジア  
 ミノ - 6 - { 3,5,7 - トリス (トリフルオルメチル) - 1H  
 , 1H, 2H, 2H - デカフルオルオクタチル) - s-ト  
 リアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (2,4 - ビス (ト  
 リフルオルメチル) - 1H, 1H - ペンタデカフル  
 オルノニル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ -  
 6 - (3,5 - ビス (トリフルオルメチル) - 6 -  
 (ペルフルオルイソプロボキシ) - 1H, 1H, 2H, 2H

1 3

(ペルフルオルイソプロボキシ) - 1H, 1H, 2H, 2H  
 - ドデカフルオルオクタチル) - s-トリアジン、  
 2,4 - ジアミノ - 6 - { 12 - (ペルフルオルイ  
 ソプロボキシ) - 1H, 1H, 2H, 2H - エイコサフル  
 オルデシル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ -  
 6 - { 14 - (ペルフルオルイソプロボキシ) - 1H  
 , 1H, 2H, 2H - テトラコサフルオルテトラデシル)  
 - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 7 -  
 (ペルフルオルイソプロボキシ) - 1H, 1H - ドデ  
 カフルオルヘプチル) - s-トリアジン、2,4 -  
 ジアミノ - 6 - { 11 - (ペルフルオルイソプロボ  
 キシ) - 1H, 1H - エイコサフルオルウンデシル)  
 - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 9 -  
 (ペルフルオルイソプロボキシ) - 1H, 1H, 2H, 2H,  
 3H, 3H - ドデカフルオルノニル) - s-トリア  
 ジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 3 - (トリフル  
 オルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ヘキサフル  
 オルベンチル) - s-トリアジン、2,4 - ジア  
 ミノ - 6 - { 3 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - オ  
 クタフルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4

1 2

- ヘキサフルオルヘキシル) - s-トリアジン、  
 2,4 - ジアミノ - 6 - { 7 - (トリフルオルメ  
 チル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ヘキサデカフル  
 オルデシル) - s-トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - { 11  
 , 13 - ビス (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2  
 H - トリコサフルオルテトラデシル) - s-トリ  
 アジン等があげられるが、これらの化合物に限定  
 されるものではない。

本発明に係る含フッ素グアニン化合物 (I)  
 ) は、

一般式



(式中、 $R_1$  は  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $(CF_2)_2CF$ 、 $C_6F_{13}$ 、  
 $(CF_2)_3CF$ 、 $CF_3O$  基の中から選ばれた 1 種、 $R_2$  は F 原子  
 および/又は  $CF_3$  基、 $R_2$  はメチレン、エチレン、  
 トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれた 1  
 種、 $n$  は 1 ~ 7 の中から選ばれた整数を示す)

で表わされる含フッ素ニトリルとジシアングア  
 ミドとを反応させることにより得ることができる。

上記した含フッ素ニトリル (II) は、例えば米

国特許第583,873号、同第3,283,020号、同第3,575,890号、特公昭39-30267、特開昭47-5368等に開示されている含フッ素基を有するヨウ化物、臭化物、塩化物等と胃酸ソーダ、胃酸カリ、アクリロニトリル、シアニ化類等のシアノ化剤を反応せしめることにより得ることができる。又、該含フッ素ニトリル(Ⅱ)に相当する含フッ素カルボン酸、アシルハロゲン化合物等よりアミド化合物を得、更に五酸化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、芳香族スルホン酸等の脱水剤存在下で反応せしめる方法等によっても得ることができる。

かかる含フッ素ニトリル(Ⅱ)の具体的化合物としては、3,3,3-トリフルオロプロパニトリル、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタンニトリル、2H,2H-ヘプタフルオロペンタンニトリル、2H,2H-ノナフルオロヘキサニトリル、2H,2H-ウンデカフルオロヘプタニトリル、2H,2H-トリデカフルオロオクタニトリル、2H,2H-ペンタデカフルオロノナンニトリル、2H,2H-ヘプタデ

カフルオロデカンニトリル、2H,2H-ノナデカフルオロウンデカンニトリル、2H,2H-ヘンエイコサフルオロドデカンニトリル、2H,2H-トリコサフルオロトリデカンニトリル、2H,2H-ノナコサフルオロヘキサデカンニトリル、2H,2H-トリトリアコンタフルオロオクタデカンニトリル、4,4,4-トリフルオロブタンニトリル、4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンタンニトリル、4,4,5,5,6,6,6-ヘプタフルオロヘキサニトリル、4,4,5,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプタニトリル、2H,2H,3H,3H-トリデカフルオロノナンニトリル、2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオロデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタデカフルオロウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナデカフルオロドデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘンエイコサフルオロトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリコサフルオロテトラデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ペンタコサフルオロペンタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタコサフルオロヘキサデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナコサフルオロヘ

1 5

1 6

タデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘンtriaコンタフルオロオクタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリトリアコンタフルオロノナデカンニトリル、5,5,5,6,6,6-ペンタフルオロヘキサニトリル、5,5,6,6,7,7,8,8-ノナフルオロオクタニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオロデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ペンタデカフルオロウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ヘプタデカフルオロドデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナデカフルオロトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナコサフルオロオクタデカンニトリル、2-メチル-2H,3H,3H-ヘプタデカフルオロウンデカンニトリル、4-(トリフルオロメチル)-4,5,5,5-テトラフルオロペンタンニトリル、8-(トリフルオロメチル)-2H,2H,3H,3H-ドデカフルオロノナンニトリル、12-(トリフルオロメチル)-2H,2H,3H,3H-エイコサフルオロトリデカンニトリル、16-(トリフルオロメチル)-2H,2H,3H,3H-オクタコサフルオロヘプタデカンニトリル、5-(ト

リフルオロメチル)-2H,2H-オクタフルオロヘキサニトリル、9-(トリフルオロメチル)-2H,2H-ヘキサデカフルオロデカンニトリル、13-(トリフルオロメチル)-2H,2H-テトラコサフルオロテトラデカンニトリル、5-(トリフルオロメチル)-5,6,6,6-テトラフルオロヘキサニトリル、9-(トリフルオロメチル)-2H,2H,3H,3H,4H,4H-ドデカフルオロデカンニトリル、3-(ペルフルオリソプロボキシ)-プロパニトリル、4,4,5,5-テトラフルオール-5-(ペルフルオリソプロボキシ)-ペンタンニトリル、7-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオロヘプタニトリル、11-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H-ヘキサデカフルオロウンデカンニトリル、8-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H-ドデカフルオロオクタニトリル、12-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H-エイコサフルオロドデカンニトリル、10-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H,4H,4H-ドデカフルオロデ

1 7

-585-

1 8

カンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ヘキサフルオルヘキサニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-デカフルオルオクタニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ヘプタフルオルヘプタニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノナンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-5-(ペルフルオルイソプロポキシ)-トリフルオルペンタニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ウンデカフルオルノナンニトリル、4,6,8-トリフルオルノナンニトリル、3,5-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H-ペンタデカフルオルデカニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-ヘキサフルオルヘプタニトリル、8-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ヘキサ

19

コール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、2,2,2-トリフルオルエタノール等のヒドロキシ基を有する化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンジル等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クラウンエーテル、アニソール等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド類、スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル

デカフルオルウンデカニトリル、12,14-ビス(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルペンタデカニトリル等があげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係わる含フッ素グアナミン化合物(1)の製造法において、上記した含フッ素ニトリル(II)とジシアンジアミドとの反応を、非水溶媒中、塩基性化合物の存在下に行わしめることがより好ましい。

かかる非水溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアル

20

アミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、ピペリジン、モノエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルコール類、アミン類等の非水プロトン溶媒、カルボン酸アミド類、スルホラン類、スルホキシド類等の非プロトン塩性溶媒が好ましい。尚、これらの溶媒は単独あるいはアンモニアとアルコールの混合溶媒のごとく2種以上の混合系にて使用してもよく、場合により適宜選択することができる。

又、かかる塩基性化合物としては、例えばカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、カリウムエチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムエチラ-



ト等のアルカリ金属アルコラート、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ピペリジン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコラートが好ましく、これらを単独あるいは2種以上を共に用いてもよい。又、かかる化合物の添加量は、特に限定されないが、経済性の面から含フッ素ニトリルに対し20モル%~0.001モル%の量であり、場合により適宜選択することができる。

更に、該反応は、通常80℃以上、好ましくは100℃以上の温度で行う時、反応は急速に且つ円滑に進み高収率で所期目的化合物を得ることができる。しかし、反応温度が高くなるに従って副生成物の量が増加し、反応温度が150℃付近を超えると無視出来ない程度になり製品純度を低下させる為、150℃以上の反応温度は好ましくない。

又、該反応の系は、特に限定されないが、常圧下あるいは密閉容器中にて自然発生圧力下、あるいは加圧下にて行うことができ、場合により適宜

選択することができる。

本発明に係わる新規な含フッ素グアナミン化合物は、公知化合物のペルフルオールアルキル基置換グアナミン化合物におけるアミノ基に比し著しく優れた反応性を有する活性アミノ基を有するため各種の反応性に優れ、重合性モノマー、各種含フッ素化合物誘導体の原料等として有用であるが、特に重合性モノマーとして有用である。

例えば、該含フッ素グアナミン化合物は、アルデヒド類、特にホルムアルデヒド、パラホルム、ヘキサメチレンテトラミン、メチルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール等のホルムアルデヒド源、グリオキサルとの付加反応によるN-メチロール化合物、更にアルコール類とアルキルエーテル化反応を行わしめたN-アルコキシメチル化合物等の重合性中間体を提供することができ、かかる重合性中間体の1種または2種以上を重合あるいは用途により他の重合可能なモノマー、例えばメラミン、グアナミン類、尿素、アルキル尿素、チオ尿素、アルキルチオ尿素、アリニン及びこれら

## 2 3

の重合性誘導体、あるいは他の重合可能な中間体等と共に共重合させることができる。

又、該含フッ素グアナミン化合物は、カルボン酸類、例えば脂肪酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、エチレンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2'-(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナントレンテ

## 2 4

ラカルボン酸、あるいはこれらの前駆体である部分エステル化合物、酸無水物、ハロゲンアルシ化合物等と共に重合せしめて、公知化合物のペルフルオールアルキル基置換グアナミン化合物からは得難いポリアミド、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂を提供することができ、またイソシアナート類、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ダイマー酸からのジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマラート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、キシリレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジニレンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート

ト等、あるいはこれらとポリオール、アミン、水等との反応により得られる多価イソシアナート等と共に重合せしめて、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グラナミン化合物からは得難いポリウレタン等の樹脂を提供することができ、更に各種重合体、例えばウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の硬化剤、架橋剤、硬化剤等としても用いることができるが、これらに限定されるものではない。

上記した如く、該含フッ素グラナミン化合物は、種々の化合物との重合性に優れているが、かかる重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、界面重合等いずれの重合形態でもよく、場合により適宜選択することができる。

本発明に係わる新規な含フッ素グラナミン化合物において、該化合物の有するアミノ基は、各種の官能基を有する化合物と優れた反応性を示し、又該化合物の有する含フッ素置換基は、化学的、物理的に非常に安定であり、加水分解、熱、光等による含フッ素置換基の離脱が殆んど起らない為、所期の機能を長期にわたり維持することができ

、本発明の新規な含フッ素グラナミン化合物は、公知化合物では得難い機能性の優れた各種含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる極めて有用な化合物である。

又、本発明に係わる含フッ素グラナミン化合物の製造法は、上記した特定の化合物を用い、溶媒、反応助剤、反応温度等を適宜選択することにより、副生物が著しく少なく、高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、原料ロスが著しく少なく、且つ所期目的化合物を高収率で得ることができ、技術的、経済的に優れ、極めて実用性のあるものである。

かかる新規な含フッ素グラナミン化合物は、アルデヒド類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて樹脂原料、誘導体原料とすることができ、ゴム材料、フィルムのブロッキング防止、樹脂の摩耗係数低下等として樹脂への添加剤、潤滑添加剤、離型剤、カーワックス等のワックス、テープの背面処理剤、静電印刷用キャリアの非粘着

## 2 7

剤、凸版印刷の耐腐性向上剤、カメラ、機械等の油剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、家電製品、自動車等の防汚性塗料、防食性塗料、耐熱性塗料、着水防止塗料、水結防止塗料、プリント基板の防湿絶縁、半導体樹脂の防湿性向上等として電気部品、回路板等の防湿処理剤、包装用紙の油出にじみ防止、記録紙、ラベルの汚染防止、銅線板の非粘着性付与等の紙加工剤、カーテン、ソファー、壁布、カーペット等のインテリア製品の防汚加工、繊維の透湿防止加工、吸汗加工、SR加工等の繊維加工剤、皮革処理剤、耐熱性樹脂、腐食防止剤、界面活性剤、除虫剤、防霉剤、医薬等として極めて有用な含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる。

## 〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例により詳細に説明する。但し、これらの参考例、実施例記載は、本発明の範囲をこれらに限定するものではない。

## 2 8

## 参考例 1

2H, 2H-ウンデカフルオルヘプタニトリル

〔CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>〕の製造：

強力な攪拌機、温度計、減圧蒸留装置を装着した 500ml 丸底フラスコに、十分に乾燥、微粉砕された 2H, 2H-ウンデカフルオルヘプタニアミド〔CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>〕32.7g (0.1モル)と五酸化リン 17.0g (0.12モル)とを加え、十分に攪拌混合する。この混合物をマントルヒーターにて 100℃より 200℃まで徐々に加熱し、200~220℃にて 5 時間加熱を続ける。その後、減圧下にて蒸留を行い、反応物を取り出す。これを分留して、21.3g の CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (沸点 65~68℃/6mmHg) を得る。

## 参考例 2

4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプタニ

トリル〔CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>〕の製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した500ml  
フラスコに、シアン化ナトリウム14.7g (0.3モ  
ル) と、ジメチルスルホキシド100mlとの混合物  
に、2-ペルフルオルブチル-1-ヨードエタン  
37.4g (0.1 モル) を加える。これを加えると発  
熱して60℃に達する。この混合物を80℃にて5時  
間攪拌しながら加熱すると、反応混合物は黒色の  
粘潤な液体となる。この反応物に、100mlの水を  
加え、得られた混合物を、エチルエーテルで抽出  
する。このエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウム  
で乾燥後、濾過する。これを分留して、16.7gの  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (沸点69~72℃/7mmHg) を得  
る。

#### 参考例 3

7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,  
3H,3H-オクタフルオルヘプタニトリル  
[ $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] の製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを装  
着した 500ml フラスコに、酢酸 100ml と酢酸銅  
0.2gを加え、続いて亜鉛粉末6.9gを加え、攪拌す

る。次いで内温を35℃に保持し、攪拌しながら、  
4-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1-ヨード  
ペルフルオルブタン ( $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ )  
51.2g (0.1モル)、アクリロニトリル 6.4g (0.12  
モル) 及び酢酸30mlの混合物を滴下ロートにて加  
え、1時間て滴下終了する。添加終了後、更に内  
温40℃に保持して5時間攪拌する。この反応混合  
物に蒸留水を加え水洗後、有機相を得る。これを分  
留して、31.6gの  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (沸  
点95~98℃/4mmHg) を得る。

#### 参考例 4

2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオルデカンニ  
トリル  $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$  の製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml  
フラスコに、1H,1H,2H,2H,3H,3H-1-ヒドロキシ  
トリデカフルオルノナン  $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$   
37.8g (0.1モル)、シアン化第1銅9.9g (0.1  
モル) 及び濃硫酸 100mlを加える。この混合物を  
室温にて激しく攪拌し、発熱を伴うため水浴  
にて過熱冷却する。この混合物を室温にて2時間

#### 3 1

攪拌すると、黒褐色液を得る。これを分留して、  
28.3gの  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (沸点97~99℃/5  
mmHg) を得る。

#### 実施例 1

2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオル  
エチル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500mlの攪拌機付オートクレーブ中に、  
3,3,3-トリフルオルプロパニトリル 10.9g (0.1  
モル)、ジシアングアニド12.6g (0.15モル)  
及び苛性カリ 0.4gを予め溶解させたメタノール  
100mlを仕込み、温度 110~115℃で攪拌しながら  
5時間反応させた。この反応混合物からメタノ  
ールを除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させ  
た。次に、これを50%メタノール水溶液にて再結  
晶を行い、13.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-  
トリフルオルエチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点  
247~249℃) を得た。該目的物の  
元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H核磁  
気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

#### 3 2

元素分析	C	H	N	F
測定値:	31.0%	3.1%	36.4%	29.6%
計算値:	31.10%	3.13%	36.26%	29.51%

#### 赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収 2.9μ、3.0μ  
C-Fに基づく吸収 7.3~9.1μ (幅広い吸収)  
トリアジン核に基づく吸収 12.1μ

#### <sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質 : TMS、溶媒: d<sub>2</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収 δ値 6.65ppm  
(シングレット)

#### 実施例 2

2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフル  
オルプロピル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500mlの攪拌機付オートクレーブ中に、  
3,3,4,4,4-ペンタフルオルブタンニトリル15.9  
g (0.1モル)、ジシアングアニド16.8g (0.2モル)  
、水酸化リチウム 0.5g、メチルセロソルブ  
100mlを仕込み、温度 125~130℃で攪拌なが  
ら10時間反応させた。この反応混合物からメチル

セロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、22.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)-ε-トリアジン(白色結晶、融点200~202℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	29.5%	2.5%	28.9%	39.2%
計算値:	29.64%	2.49%	28.80%	39.07%

#### 赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub>に基く吸収 2.9μ、3.0μ  
C-Fに基く吸収 7.4~9.1μ(幅広い吸収)  
トリアジン核に基く吸収 12.1μ

#### <sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub>に基く吸収 δ値 6.63ppm  
(シングレット)

3 5

#### 赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub>に基く吸収 2.9μ、3.0μ  
C-Fに基く吸収 7.3~9.0μ(幅広い吸収)  
トリアジン核に基く吸収 12.1μ

#### <sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub>に基く吸収 δ値 6.63ppm  
(シングレット)

#### 実施例 4

実施例 3 における含フッ素ニトリルを酸化させて、実施例 3 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアニン化合物の融点を第 1 表に示す。

#### 実施例 3

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオールペンチル)-ε-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、2H,2H-ノナフルオールヘキサニトリル 25.9g (0.1モル)、ジシアジアン 16.8g (0.2モル)、苛性カリ 0.4g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、27.8gの2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオールペンチル)-ε-トリアジン(白色結晶、融点 185~188℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	28.0%	1.7%	20.3%	50.1%
計算値:	28.00%	1.76%	20.41%	49.83%

3 6

第 1 表	含フッ素グアニン化合物名	融点(℃)	再結晶溶媒
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオールペンチル)-ε-トリアジン	185~188	50%タノール水溶液
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ヘプタフルオールペンチル)-ε-トリアジン	173~176	酢酸エチル
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ペンタフルオールペンチル)-ε-トリアジン	131~137	同 上
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ヘプタフルオールペンチル)-ε-トリアジン	125~128	同 上
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-トリコサフルオールペンチル)-ε-トリアジン	120~123	70%過飽和溶液
	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオールペンチル)-ε-トリアジン	116~119	アセトン

3 7

—590—

3 8

## 実施例 5

2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,4-トリフルオルブタンニトリル 12.3g (0.1 モル)、ジシアジアミド 11.8g (0.14 モル)、苛性カリ 0.4g、イソプロパノール 100ml を仕込み、温度 130~135℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からイソプロパノールを除去した後、固形分を水洗し乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.7g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 199 ~ 201℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	34.8%	3.8%	33.8%	27.7%
計算値:	34.79%	3.89%	33.81%	27.51%

赤外線吸収スペクトル分析

3 9

色結晶、融点 212~214℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	32.7%	3.1%	27.1%	37.1%
計算値:	32.69%	3.14%	27.23%	36.94%

赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub> 基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ

C-F に基く吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>6</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub> 基に基く吸収 δ 値 6.67ppm

(シングレット)

## 実施例 7

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、4,4,5,5,6,6,7,7-ノナフルオルヘプタニトリル 27.3g (0.1 モル)、ジシアジン

NH<sub>2</sub> 基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ

C-F に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>6</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub> 基に基く吸収 δ 値 6.64ppm

(シングレット)

## 実施例 6

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,5,5,5-ペンタフルオルペンタンニトリル 17.3g (0.1 モル)、ジシアジアミド 10.1g (0.12 モル)、ナトリウムメチラート 0.05g、メタノール 100 ml を仕込み、温度 125~130℃ で攪拌しながら 2 時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固形分を水洗し乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.3g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジン (白

4 0

アミド 16.8g (0.2 モル)、苛性ソーダ 0.3g、メチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 120~125℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、26.1g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 162 ~ 164℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	30.3%	2.2%	19.5%	48.0%
計算値:	30.26%	2.26%	19.61%	47.87%

赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub> 基に基く吸収 2.9μ, 3.0μ

C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>6</sub>-DMSO)

### 实施例 8

2.4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ペンタデ

カフルオルノニル) - s - トリアジンの製造:

攪拌機、溫度計、逆流冷却器を装着した 500ml フラスコに、2R, 2H, 3H, 3R—ベンタデカフルオールジネオニトリル 42.3g (0.1 モル)、ジアンピロミド 12.6g (0.15 モル)、苛性カリ 0.6g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃にて攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、42.1g の 2,4—ジアニノ 6—(1R, 1H, 2R, 2H—ベンタデカフルオール)—エトリアジン (白色結晶、融点 133~135℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	28.3%	1.6%	13.8%	56.4%
計算値:	28.42%	1.59%	13.81%	56.18%

赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub> 基に基づく吸収 2.9  $\mu$ , 3.0  $\mu$ C-Br に基く吸収 7.4~9.1  $\mu$  (幅広い吸収)トリアジン塩に基づく吸収 12.1  $\mu$ <sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質  
: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub> 基に基づく吸収  $\delta$  値 6.64ppm

(シングレット)

### 实施例 9

実施例 8 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 8 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 2 表に示す。

4 3

測定 (°C)	材料組成
189-190	50% トーラール ガラス繊維
179-180	同上
171-113	樹脂セメント
127-129	同上
122-124	同上
119-121	70% 炭酸 カルシウム
114-118	樹脂セメント
102-105	アセトン
123-126	同上
119-121	同上

第2表

44

### 实施例 10

2.4 - ジアミノ - 6 - (4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノ  
ナフルオールヘブチル) - s - トリアジンの製造:

攪拌機、溫度計、還流冷却器を装着した 500cc  
フラスコに、5.5、6.6, 7.7, 8.8 ml ノナフルオル  
オクタンニトリル 28.7g (0.1 mol)、ジアンジ  
アミド 16.8g (0.2 mol)、苛性カリ 0.2g、メ  
チルセロソルブ 200cc を仕込み、温度 120 ~ 125  
度で攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混  
合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、  
固形部分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢  
酸エチルにて再結晶を行い、30.1g の 2,4-ジ  
アミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオル  
ヘプチル)-5-トリアジン (白色結晶、融点  
174 ~ 177℃) を得た。該製品の元素分析、赤  
外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収  
スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	32.4%	2.7%	19.0%	46.0%
計算値:	32.36%	2.71%	18.87%	46.06%

45

—592—

4 6

## 赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収 2.9 $\mu$ 、3.0 $\mu$ 、C-Fに基づく吸収 7.3~9.1 $\mu$  (幅広い吸収)トリアジン核に基づく吸収 12.1 $\mu$ 

<sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質  
: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収  $\delta$ 値 6.64ppm

(シングレット)

## 実施例 1

実施例 10 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 10 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 3 表に示す。

第 3 表	含フッ素グアナミン化合物名	融点 (°C)	赤外線吸収	
			50% d <sub>4</sub> -DMSO 溶液	50% 酢酸水溶液
	2,4-ジアミノ-6-(4,4,4-トリフルオロメチル)-5-トリアジン	215~217	固 上	固 上
	2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5-ペンタフルオロベンチル)-5-トリアジン	184~187	固 上	固 上
	2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,5-ペンタフルオロベンチル)-5-トリアジン	127~133	固 上	固 上
	2,4-ジアミノ-6-(1,1,1,1,1-ペンタフルオロエチル)-5-トリアジン	115~118	固 上	固 上
	2,4-ジアミノ-6-(1,1,1,1,1-ペンタフルオロエチル)-5-トリアジン	117~119	固 上	固 上
	2,4-ジアミノ-6-(1,1,1,1,1-ペンタフルオロエチル)-5-トリアジン	109~113	固 上	固 上

4 7

## 実施例 1 2

2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオロメチル)-3,4,4,4-テトラフルオロブチル)-5-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、4-(トリフルオロメチル)-4,5,5,5-テトラフルオロペンタンニトリル 22.3g (0.1モル)、ジシアジアミド 12.6g (0.15モル)、苛性ソーダ 0.3g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135°C で攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、24.3g の 2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオロメチル)-3,4,4,4-テトラフルオロブチル)-5-トリアジン (白色結晶、融点 165~168°C) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

4 8

元素分析	C	H	N	F
測定値:	31.1%	2.6%	22.9%	43.4%
計算値:	31.28%	2.63%	22.80%	43.29%

## 赤外線吸収スペクトル分析

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収 2.9 $\mu$ 、3.0 $\mu$ C-Fに基づく吸収 7.4~9.1 $\mu$  (幅広い吸収)トリアジン核に基づく吸収 12.1 $\mu$ 

<sup>1</sup>H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質  
: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)

NH<sub>2</sub>基に基づく吸収  $\delta$ 値 6.64ppm

(シングレット)

## 実施例 1 3

実施例 1 2 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 1 2 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 4 表に示す。

4 9

—593—

5 0

## 実施例 14

2,4-ジアミノ-6-(2-(ペルフルオリソプロポキシ)-エチル)-5-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、3-(ペルフルオリソプロポキシ)-プロパンニトリル 23.9g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 10.1g (0.12 モル)、苛性ソーダ 0.3g、メチルセロソルブ 100ml を仕込み、温度 110~115℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを 50% メタノール水溶液にて再結晶を行い、20.4g の 2,4-ジアミノ-6-(2-(ペルフルオリソプロポキシ)-エチル)-5-トリアジン (白色結晶、融点 162~165℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	29.7%	2.4%	21.7%	41.3%
計算値:	29.73%	2.50%	21.67%	41.15%

全フッ素アミン化合物名	融点 (°C)	溶解性
2,4-ジアミノ-6-(2-(トリフルオロメチル)-1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル)-5-トリアジン	121~123	同上
2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオロメチル)-1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル)-5-トリアジン	115~117	同上
2,4-ジアミノ-6-(4-(トリフルオロメチル)-1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル)-5-トリアジン	107~111	50% 水溶液 同上
2,4-ジアミノ-6-(5-(トリフルオロメチル)-1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル)-5-トリアジン	134~137	同上
2,4-ジアミノ-6-(10-(トリフルオロメチル)-1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル)-5-トリアジン	114~116	同上
2,4-ジアミノ-6-(5-(トリフルオロメチル)-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘptaフルオールヘキシル)-5-トリアジン	122~122	50% メタノール水溶液 同上
2,4-ジアミノ-6-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-2,4,6-ヘptaフルオールヘキシル)-5-トリアジン	117~120	同上

第 4 表

5 1

## 赤外線吸収スペクトル分析

NH: 基に基く吸収 2.9μ、3.0μ  
C-F に基く吸収 7.3~9.1μ (幅広い吸収)  
トリアジン核に基く吸収 12.1μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)  
NH: 基に基く吸収 δ 値 6.66ppm  
(シングレット)

## 実施例 15

2,4-ジアミノ-6-[6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル]-5-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、7-(ペルフルオリソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオールヘタニトリル 43.9g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 11.8g (0.14 モル)、苛性ソーダ 0.4g、メタノール 100ml を仕込み、温度 140~145℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、こ

れを酢酸エチルにて再結晶を行い、37.1g の 2,4-ジアミノ-6-[6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオールヘキシル]-5-トリアジン (白色結晶、融点 119~122℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	27.5%	1.5%	13.5%	54.6%
計算値:	27.55%	1.54%	13.38%	54.47%

## 赤外線吸収スペクトル分析

NH: 基に基く吸収 2.9μ、3.0μ  
C-F に基く吸収 7.4~9.1μ (幅広い吸収)  
トリアジン核に基く吸収 12.1μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>4</sub>-DMSO)  
NH: 基に基く吸収 δ 値 6.67ppm  
(シングレット)

## 実施例 16

2,4-ジアミノ-6-[3,3,4,4-テトラフル

5 3

—594—

5 4



オル-4-(ペルフルオロイソプロポキシ)-ブ  
チル)-エートリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500 ml  
フラスコに、4,4,5,5-テトラフルオール-5-(  
ペルフルオロイソプロポキシ)-ペンタンニトリ  
ル 33.9 g (0.1 モル)、ジシアジマド 16.8 g (  
0.2 モル)、水酸化リチウム 0.3 g、エチルセロ  
ソルブ 200 ml を仕込み、温度 130 ~ 135℃ で攪拌  
しながら 10 時間反応させた。この反応混合物から  
エチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分  
を水洗し、減圧乾燥させた。次に、これを 50% 酢  
酸水溶液にて再結晶を行い、36.8 g の 2,4-ジ  
ミノ-6-(3,3,4,4-テトラフルオール-4-(  
ペルフルオロイソプロポキシ)-ブチル)-エ  
ートリアジン (白色結晶、融点 129 ~ 133℃) を得  
た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル  
分析、<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下  
記に示す。

元素分析 C H N F  
測定値: 28.3% 1.9% 16.6% 49.5%  
計算値: 28.38% 1.91% 16.55% 49.38%

赤外線吸収スペクトル分析

NH: 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ

C-F に基く吸収 7.3 ~ 9.0 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

<sup>1</sup>H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質

: TMS、溶媒: d<sub>6</sub>-DMSO)

NH: 基に基く吸収 δ 値 6.65 ppm

(シングレット)

#### 実施例 17

実施例 16 における含フッ素ニトリルを変化さ  
せて、実施例 16 と同様の手順で反応及び処理を  
行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン  
化合物の融点を第 5 表に示す。

5 5

5 6

#### 実施例 18

2,4-ジミノ-6-(3,3,3-トリフルオール  
プロピル)-エートリアジンの N-メチロール化  
物の製造:

実施例 5 の方法で得られた 2,4-ジミノ-6  
-(3,3,3-トリフルオールプロピル)-エートリ  
アジン 10.4 g (0.05 モル) に、10% 苛性ソーダ水  
溶液で pH 10.5 に調整した 37% ホルマリン 16.4 g (  
ホルムアルデヒド 0.2 モル) を加えた。この混合  
物を温度 70 ~ 75℃ にて 30 分間攪拌しながら加熱し  
た。この反応混合物は透明な液であり、これを分  
析した結果、2,4-ジミノ-6-(3,3,3-トリ  
フルオールプロピル)-エートリアジン 1 モルに  
対しホルムアルデヒド 3.6 モルが結合したもので  
あった。

#### 実施例 19

2,4-ジミノ-6-(3,3,4,4-ペンタフ  
ルオールブチル)-エートリアジンの N-メチロー  
ル化合物の製造:

実施例 6 の方法で得られた 2,4-ジミノ-6

第 5 表

含フッ素グアナミン化合物名	融点 (°C)	再結晶溶媒
2,4-ジミノ-6-(5-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H-1,2,3-オキサゾール-4-イル)-エートリアジン	125 ~ 126	エチルセロソルブ
2,4-ジミノ-6-(8-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H-1,2,3-オキサゾール-4-イル)-エートリアジン	116 ~ 119	50% 酢酸水溶液
2,4-ジミノ-6-(10-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H-1,2,3-オキサゾール-4-イル)-エートリアジン	117 ~ 119	同
2,4-ジミノ-6-(14-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H-1,2,3-オキサゾール-4-イル)-エートリアジン	107 ~ 110	同
2,4-ジミノ-6-(17-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H-1,2,3-オキサゾール-4-イル)-エートリアジン	121 ~ 123	同
2,4-ジミノ-6-(3-(トリフルオールメチル)-4-(ペルフルオロイソプロポキシ)-3,4,4-トリフルオールプロピル)-エートリアジン	114 ~ 117	50% ホルマリン水溶液

5 7

—595—

5 8

— (3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル) — s-トリアジン12.9g (0.05モル) に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.5に調整した37%ホルマリン18.8g (ホルムアルデヒド0.23モル) を加えた。この混合物を温度70〜75℃にて30分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル) — s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.7モルが結合したものであった。

#### 実施例 2 0

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル) — s-トリアジンのN-メチロール化合物の製造：

実施例 9 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル) — s-トリアジン22.9g (0.05モル) に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.0に調整した37%ホルマリン18.8g (ホルムアルデヒド0.23モル) を加えた。この混合物を温度70〜75℃にて30分間攪拌し

ながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル) — s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モルが結合したものであった。

#### 実施例 2 1

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル) — s-トリアジンのN-メチロール化合物の製造：

実施例 9 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル) — s-トリアジン27.9g (0.05モル) に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.0に調整した37%ホルマリン41.0g (ホルムアルデヒド0.5モル) を加えた。この混合物を温度75〜80℃にて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分層した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル) — s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒ

5 9

ド3.7モルが結合したものであった。

#### 実施例 2 2

2,4-ジアミノ-6-[6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル] — s-トリアジンのN-メチロール化合物の製造：

実施例 15 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-[6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル] — s-トリアジン26.2g (0.05モル) に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.5に調整した37%ホルマリン20.5g (ホルムアルデヒド0.25モル) を加えた。この混合物は温度75〜80℃にて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分層した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-[6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル] — s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.6モルが結合したものであった。

6 1

6 0

実施例 18〜22に示した如く、これらの新規な含フッ素グアニン化合物は、ホルムアルデヒド源と温和な条件下で極めて容易に多メチロール化反応を行い、かかる化合物におけるアミノ基が非常に優れた反応性を有するものであり、また樹助中間体として極めて有用な該化合物のN-メチロール化合物を提供するものであった。

#### 実施例 2 3

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル) — s-トリアジンのN-メトキシメチル化合物の製造：

実施例 2 0 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル) — s-トリアジン10.0g のN-メチロール化合物 (s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モル結合) の反応混合物を、減圧下にて脱水を行い、これにメタノール50mlを添加した。この混合物を20%硫酸でpH 2.0に調整した後、温度40〜45℃にて2時間加熱した。この反応混合物を10%苛性ソーダ水溶液でpH 9.0に調整した後、減圧

下にメタノール、水を除去し、更に固形分を濾過して粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクテル)-ε-トリアジン1モルに対しN-メトキシメチル基 3.11量が結合したものであった。

上記に示した如く、この新規な含フッ素グアミン化合物のN-メチロール化物は、アルコールと温和な条件下で容易にアルキルエーテル化反応を行い、非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な核化合物のN-アルコキシメチル化物を提供するものであった。

## 実施例 2 4

N-メチロール化含フッ素グアミン化合物の重合及び樹脂の撥水性試験：

実施例 18～22で得られた含フッ素グアミン化合物のN-メチロール化物を用い、水-エタノール（重量比50/50）の溶液にて5重量%溶液を作製した。これに、触媒として塩化アンモニウム30重量%（樹脂固形分に対し）を添加した。

6 3

第6表	含フッ素グアミン化合物のN-メチロール化物名	撥水性 (スプレ-法)
実施例	2,4-ジアミノ-6-(1,3,3,3-トリフルオロプロピル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 (実験例18)	50
"	2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4-ペンタフルオロブチル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 (実験例19)	70
"	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクテル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 (実験例20)	70
"	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルオクテル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 (実験例21)	80
"	2,4-ジアミノ-6-(5-(ペンタフルオロイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-テトラフルオルオクテル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 (実験例22)	80
比較例	— (樹脂)	0

6 5

この溶液を用いて、綿布に樹脂を1重量%（布重量に対し）付着させ、次に、この処理した綿布を乾燥させ、140℃-5分の条件にて硬化させた。この硬化処理した綿布を用い、撥水性試験を行った結果を第6表に示す。

第6表に示す如く、この新規な含フッ素グアミン化合物のN-メチロール化物は、非常に優れた撥水性を示し、核化合物は極めて優れた性質を有するものであった。

尚、撥水性試験は、JIS L 1005(スプレ-法)に準拠して試験を行った。

6 4

## 実施例 2 5

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクテル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物の重合及び含フッ素置換基の安定性試験：

実施例 20の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクテル)-ε-トリアジンのN-メチロール化物 5.0gをエタノール10mlに溶解させ、硬化触媒としてポルトエンズルホン酸 0.025gを加え、亜鉛メッキ鋼板に塗布後、140℃-20分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、ウェザ-0-メーターにて600時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜を剥離し元素分析を行った結果、F含有量47.5%（試験前測定値 F含有量47.9%）であった。

上記に示した如く、この新規な含フッ素グアミン化合物のN-メチロール化物は、重合性に優れ、更に核化合物の含フッ素置換基は紫外線、水等では脱離し難く、極めて優れた性質を有するも

のであった。

#### 実施例 2 6

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリリデカフルオルオクテル)-スートリアジンによるウレタン樹脂の硬化試験：

無水メチルエチルケトン200gにポリプロピレングリコール(数平均分子量1000) 100g(0.1モル)及びトリメチロールプロパン 2.7g(0.02モル)を添加混合した。次に、内温を60℃に保持しながら、2,4-トリレンジイソシアナート41.8g(0.24モル)を滴下添加した後、3時間反応させた。この得られた末端にイソシアナート基を有するウレタン樹脂に実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリリデカフルオルオクテル)-スートリアジン45.7g(0.1モル)を添加溶解させ、この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、60℃にて10分間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剥離は見られず、十分に硬化した優れた塗

6 7

た布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剥離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

上記に示した如く、該含フッ素グアニジン化合物は、エポキシ樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はエポキシ基との反応性に著しく富んでいるものであった。

#### 実施例 2 8

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノール)-スートリアジンの製造：

実施例8における10時間反応の代わりに、40時間反応する以外は、実施例8と同様の手順で反応及び処理を行い、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノール)-スートリアジン49.3g(収率97.2%)を得た。尚、この反応混合物(処理前)をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料及び所期目的化合物以外に化合物は0.16重量% (対仕込含フッ素ニトリル)であった。

6 9

膜であった。

上記に示した如く、該含フッ素グアニジン化合物は、ウレタン樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はイソシアナート基との反応性に著しく富んでいるものであった。

#### 実施例 2 7

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-スートリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試験：

エポキシ樹脂エポコート® 828(シェル社製品) 100gをメチルイソブチルケトン 200gに溶解させ、これに実施例7の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-スートリアジン47gを添加し、溶解させて樹脂溶液を調整した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、105℃で30分間、更に150℃にて2時間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させ

6 8

上記に示した如く、本発明に係る特定の含フッ素ニトリルとジシアジンアミドとを反応せしめる製造法によると、所期目的化合物である新規含フッ素グアニジン化合物が極めて高収率で得られ、更に、かかる製造法は、副生物が殆どなく極めて高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロスが著しく少ないこと、製造が簡易であること、副生物が極めて少なく高収率の高精製分離等の工程が簡便であること等著しく優れているものであった。

#### 比較例 1

実施例25における2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリリデカフルオルオクテル)-スートリアジンのN-メチロール化合物の代わりに、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリリデカフルオルオクテルオキシ)-スートリアジンのN-メチルデヒド3.5モル結合)を用いる以外は、実施例25と同様の手順で亜鉛メッキ鋼板に塗布後、加熱硬化させた。この塗装鋼板を用い、ウェザー

7 0

0-メーターにて600 時間の導電試験を行った。  
 試験試験板の塗膜を剥離し元素分析を行った結果、  
 F含有量31.4% (試験前測定値 F含有量46.1  
 %)であり、該化合物は、含フッ素置換基が著し  
 く脱離し、所期の機能を長期にわたり維持するこ  
 とが困難なものであった。

#### 比較例 2

2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオロオクチル)  
 -s-トリアジンによるウレタン樹脂の硬化試  
 験:

実施例 2 における実施例 9 の方法で得られた  
 2.4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカ  
 フルオロオクチル)-s-トリアジン45.7gの代  
 わりに、2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオロオ  
 クチル)-s-トリアジン52.9gにする以外は、  
 実施例 2 と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化  
 試験を行った。この加熱処理した塗膜板の塗膜  
 は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表  
 面を2回ラビングすると塗膜が剥離し、殆んど硬  
 化していないものであった。

7 1

ていないものであった。

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオ  
 アルキル基置換グアナミン化合物を架橋剤として  
 用いた場合、エポキシ樹脂は殆んど硬化せず、該  
 樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等が著しく不足し架  
 橋剤として提供するには極めて不満足であり、ま  
 た該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物の  
 アミノ基に比してエポキシ基との反応性が著しく  
 乏しいものであった。

#### 比較例 4

2.4-ジアミノ-6-n-ノニル-s-トリア  
 ジンの製造:

実施例 8 における2H,2H,3H,3H-ペンタデカフ  
 ルオールデカニトリル42.3g(0.1モル)の代わり  
 に、n-デカニトリル15.3g(0.1モル)を用い  
 る以外は、実施例 8 と同様の手順で反応を行った。  
 この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で  
 除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次  
 に、これをアセトンで再結晶を行い、2.4-ジア  
 ミノ-6-n-ノニル-s-トリアジン 6.4g (

7 3

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオ  
 アルキル基置換グアナミン化合物を架橋剤として  
 用いた場合、ウレタン樹脂は殆んど硬化せず、架  
 橋剤として提供するには極めて不満足であり、ま  
 た該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物の  
 アミノ基に比してイソシアナート基との反応性が  
 著しく乏しいものであった。

#### 比較例 3

2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオロヘキシル)  
 -s-トリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試  
 験:

実施例 2 7 における実施例 7 の方法で得られた  
 2.4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノ  
 ナフルオロヘキシル)-s-トリアジン47gの代  
 わりに、2.4-ジアミノ-6-(ペルフルオロヘ  
 キシル)-s-トリアジン57gにする以外は、実  
 施例 2 7 と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化試  
 験を行った。この加熱処理した塗膜板の塗膜は、  
 メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を  
 2回ラビングすると塗膜が剥離し、殆んど硬化し

7 2

収率27.0%)を得た。

上記に示した如く、脂肪族ニトリルとジアン  
 ジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合  
 物の収率が極めて低く、工業的、経済的に著しく  
 制限を受けるものであり、本発明における特定の  
 含フッ素ニトリルを用いジアンジアミドと反応  
 せしめて極めて高収率で含フッ素グアナミン化合  
 物を製造する方法が、副生物が殆んどなく極めて  
 高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロ  
 スが著しく少ないこと、精製分離工程等製造が簡  
 便であること等製造上非常に重要な課題に極めて  
 供れているのに比し、脂肪族ニトリルを用いる方  
 法は、これらの点で著しく劣っているものであつ  
 た。

#### 比較例 5

2.4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9-  
 ノナフルオロニル)-s-トリアジンの製造:

実施例 8 における2H,2H,3H,3H-ペンタデカフ  
 ルオールデカニトリル42.3g(0.1モル)の代わり  
 に、7,7,8,8,9,9,10,10-ノナフルオールデカニ

7 4

ニトリル31.5g(0.1モル)を用いる以外は実施例8と同様の手順で反応を行った。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルで再結晶を行い、2,4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-ノナフルオルノニル)-5-トリアジン11.3g(収率28.3%)(元素分析、赤外線吸収スペクトル分析にて同定)を得た。

上記に示した如く、本発明において特定する以外の融合フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合物の収率が極めて低く、精製分離等の工程が煩雑であること、原料ロスが著しく多いこと等製造上の重大な欠陥を有し、本発明における特定の含フッ素ニトリルを用いた場合に比し、著しく劣っているものであった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社